بررسی خواص اکسیداسیونی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YSZ به همراه Al_2O_3/YAG*

احسان خردمند[۱] حسین سرپولکی[۲*] سعید رستگاری[۳]

چکیده

برای بررسی خواص اکسیداسیونی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YSZ به همراه Al_2O_3/YAG ابتدا پودر Al_2O_3/YAG به روش سل-ژل تولید شد. ۳۰,۱۵ و۴۵ درصد وزنی از Al_2O_3/YAG با YSZ ترکیب شدند که YS70,YS85وYS55 نامیده شدند. پوشش های کامپوزیتی روی لا یه زیرین -IN738 LC با پاشش پلاسما اعمال شدند. با بررسی آزمایش اکسیداسیون چرخه ای در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد در ۲۰۰ ساعت و نمودارهای تغییر وزن، در پوشش های YS85 و YS70 مقاومت به اکسیداسیون افزایش یافت و ضخامت لا یه اکسیدی کم شد و در YS55 با افزایش تنش‌های عدم انطباقی، مقاومت به اکسیداسیون کاهش یافت و ضخامت لا یه اکسیدی مشابه پوشش YSZ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: پوشش سد حرارتی کامپوزیتی، لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت, YAG.

Investigation of Oxidation Properties of YSZ with Al_2O_3/YAG Composite Thermal Barrier Coating

E. Kheradmand H. Sarpoolaky S. Rastegari

Abstract

In order to investigate the oxidation properties of YSZ with Al_2O_3/YAG composite thermal barrier coatings, Al_2O_3/YAG powder was synthesized by sol-gel method. 15, 30 and 45wt% of Al_2O_3/YAG were mixed with YSZ and labeled as YS85،YS70 and YS55 respectively. Composite TBCS were melted by plasma spray method on a substrate (IN738-LC). Cyclic oxidation test at 1050°C for 200h and weight changes revealed that the oxidation resistance was increased in YS85 and YS70 and the thickness of thermally grown oxide was decreased and in YS55 by increasing the thermal stresses, the oxidation resistance was decreased and the thickness of the thermally grown oxide layer was increased.

Keywords Composite YSZ TBC, Thermally grown oxide, YAG.

---

*نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۵/۳۱ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۶/۳/۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد, دانشکده مهندسی مواد و متالورژی, دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) نویسنده مسئول، استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی, دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: hsarpoolaky@iust.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i2.58312

مقدمه

کابرد پوشش‌های سد حرارتی (TBC) به طور عمده در طراحی توربینهای گازی و موتورهای هوایی است[1]. نمونه های مورد استفاده در پوشش های سد حرارتی شامل یک زیر لایه سوپرآلیاژ و پوشش پیوندی هستند که زیرلایه سوپر آلیاژ معمولا بر پایه نیکل یا تیتانیوم است و پوشش پیوندی به طور معمول به صورت کلی MCrAlY است که M می تواند هر کدام از عناصر نیکل و کروم باشد و پوشش سرامیکی رویه به طور معمول ZrO_2 تثبیت شده با ۷ درصد وزنی Y_2O_3 (YSZ) است[2]. ویژگی‌های YSZ به عنوان پوشش سد حرارتی شامل نقطه ذوب ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، هدایت حرارتی پایین (۲ وات بر متر درجه کلوین) و ضریب انبساط حرارتی بالا ($۱۱×۱۰^{-۶}$ بر درجه کلوین) است، اما رخ دادن استحاله فازی و زینتر شدن، دمای کارکرد طولانی مدت پوشش های سد حرارتی YSZ را به زیر ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد محدود می‌کند[3]. از طرفی زمانی که پوشش پیوندی در چرخه های اکسیدی، دمای بالای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد را تجربه می کند، طول عمر موثر پوشش سد حرارتی به شدت کاهش می یابد که دلیل آن تشکیل یا ضخیم شدن لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت (TGO) است[4]. لایه اکسید رشد کرده بر اثر حرارت بر روی پوشش پیوندی تشکیل می شود و به طور کلی با واکنش شیمیایی بین آلومینیوم فلزی از پوشش پیوندی و اکسیژن که از طریق کانالهای متخلخل لایه سرامیکی رویه می آید تشکیل می شود[5]. مراحل اولیه تشکیل لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت، بر اساس ایجاد آلومینا و انحلال اکسید زیرکونیوم در آن است[6]. با افزایش نفوذ گاز اکسیژن از لایه سرامیکی رویه به پوشش پیوندی و افزایش فشار گاز اکسیژن, اکسیدهای ترکیبی نیکل و کروم هم تشکیل می شوند که به اختصار CSN نامیده می شوند و به طور کلی شامل اکسیدهای ترکیبی Ni O، Cr_2O_3 و $Ni(Cr, Al)_2O_4$ هستند[7]. اکسیدهای CSN به سرعت دچار افزایش حجم می شوند و همین موضوع سبب می شود که تشکیل تنش های موضعی دهند و جدایش لایه سرامیکی رویه از پوشش پیوندی را به همراه داشته باشند[8]. یکی از مشکلات کاربرد YSZ به عنوان پوشش سد حرارتی، نفوذ پذیری بالای اکسیژن در آن است. در این میان آلومینا ماده اکسیدی شناخته شده ای است که به دلیل نفوذ پذیری اکسیژن پایین و ساختار کریستالی هگزاگونال فشرده متراکم درزمینه مقاومت به اکسیداسیون دمای بالا پتانسیل زیادی دارد[9]. آلومینا به تنهایی به عنوان پوشش سدحرارتی مورد استفاده قرار نمی گیرد که به دلیل آن وجود تنشهای درونی زیاد، هدایت حرارتی بالا (۵ وات بر متر درجه کلوین) و ضریب انبساط حرارتی پایین آن در مقایسه با YSZ است و به همین دلیل از پوشش های کامپوزیتی Al_2O_3 همراه با YSZ استفاده می شود که دارای خصوصیات ویژه از جمله استحکام عالی وچقرمگی شکست بالا است[10]. تحقیق ژو در مورد افزایش وزن در اکسیداسیون چرخه ای در پوشش سد حرارتی دو لایه ای Al_2O_3/YSZ با لایه نشانی نازک Al_2O_3 بر روی پوشش سد حرارتی انجام شد[1]. کیوانی و همکاران نیز مقاومت به اکسیداسیون چرخه ای در پوشش های سد حرارتی -Al_2O_3 YSZ را مورد بررسی قرار دادند که شامل مقایسه بین پوشش دو لایه ای و پوشش کامپوزیتی بود[11].

YAG نیز به صورت ترکیب اکسیدی $Y_3Al_5O_{12}$ یک ماده سرامیکی دیرگداز است که دارای خواص حرارتی مشابه با ترکیب α-Al_2O_3 است. مزیت استفاده از YAG در پوشش سد حرارتی، افزایش پایداری لایه YSZ و افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون با ممانعت از نفوذ اکسیژن از لایه سرامیکی رویه به پوشش پیوندی در پوشش سد حرارتی است و عیب آن هدایت حرارتی بالاتر (۳ وات بر متر درجه کلوین) در مقایسه با YSZ و ضریب انبساط حرارتی پایین آن در مقایسه با پوشش سد حرارتی YSZ ($۱۱×۱۰^{-۶}$ بر درجه کلوین) است[12]. یائو و ونگ نیز افزایش وزن در برابر اکسیداسیون چرخه ای در پوشش سد حرارتی دو لایه ایAl_2O_3-10wt%YAG/YSZ با لایه میانی YSZ را مورد بررسی قرار دادند[13]. رن و ونگ نیز تغییرات ناشی از افزایش وزن در پوشش سد حرارتی دو لایه ای YSZ/Al_2O_3-20wt%YAG را مورد بررسی قرار دادند[4] .

برای ایجاد پوشش های سدحرارتی به طور معمول از ۲ روش استفاده می شود که شامل روش های پاشش پلاسما در هوا (APS) و روش رسوب دهی فیزیکی بخار توسط

پرتو الکترونی (EB-PVD) است و جهت یابی ستونی در روش رسوب دهی فیزیکی بخار توسط پرتوالکترونی باعث می شود که هدایت حرارتی در این روش دو برابر هدایت پوشش ایجاد شده توسط روش پاشش پلاسما باشد و در این تحقیق از روش پاشش پلاسما استفاده می شود[14].

روش انجام تحقیق

از زیرلایه سوپرآلیاژ IN738-LC استفاده شد و نمونه هایی به ابعاد ۵ × ۱۰ × ۱۰ میلی‌متر توسط روش وایرکات تهیه شدند. پوشش ترکیبی با ترکیب شیمیایی Amdry962 (Cr-NiCrAlY 22%, Al-10%, Ni) و میانگین اندازه ذرات ۱۵ میکرومتر و پودر پوشش سد حرارتی (ZrO_2-8wt%Y_2O_3) YSZ Metco204NS با میانگین اندازه ذرات ۳۸ میکرومتر نیز مورد استفاده قرار گرفتند.

تهیه پودر سنتزی Al_2O_3-20wt%YAG

پودرسنتزی Al_2O_3-20wt%YAG ازطریق فرآیند سل– ژل و با استفاده از پودر آلومینیوم فلزی، کلراید آلومینیوم شش آبه، پودر اکسید ایتریم و اسید هیدروکلریک تهیه شد. برای تهیه این پودر سنتزی، ابتدا پودر Y_2O_3 در اسید هیدروکلریک رقیق شده با آب به صورت محلول درآمده و حدود ۳۰ دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا محلولی شفاف و یکنواخت حاصل شود. محلول سل– ژل از مخلوط کردن پودرهای آلومینیوم و کلراید آلومینیوم شش آبه و همچنین محلول مرحله قبل بدست می آید. در مرحله بعد محلول مورد نظر به مدت ٤ ساعت بر روی هم زن مغناطیسی با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا سل و ژل بدست آید. سپس فرآیند خشک کردن به مدت ٤۸ ساعت و دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد بر روی ژل‌ها برای خروج آب انجام شد. در مرحله بعد ماده مورد نظر به وسیله هاون خرد شده تا پودر یکنواختی حاصل شود. در انتها نیز این پودر به مدت ٤ ساعت تحت شرایط کلسیناسیون در دمای ۱٤۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا فرآیند سنتز تکمیل شود[14].

در مرحله بعد برای بررسی آنالیز فازی پودرهای کلسینه شـده، آزمون پراش اشـعه ایکس (فیلیپس،PW3710) با استفاده از تابش Cu K_α فیلتر شده با نیکل، اندازه گام ۰/۰۲ درجه، با میزان جریان ۳۰ میلی‌آمپر و ولتاژ ٤۰ کیلوولت و تابش در محدوده ۱۰–۸۰ درجه انجام شد. سپس پیک های حاصـــل، با نرم افزار Xpert-Highscore مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند تا اطمینان حاصل شود که فقط فازهای Al_2O_3 و YAG در این پودر وجود دار ند. پس از آ نالیز فازی، آنالیز توزیع اندازه ذرات (PSA) بر روی پودر انجام شد تا میانگین اندازه ذرات آن مشخص گردد.

جدول۱ مشخصات مواد مورد نیاز برای تولید پودر سنتزی Al_2O_3/YAG

ماده	فرمول شیمیایی	شرکت تولید کننده	خلوص	وزن مولی
آلومینیوم	Al	Merck	۹۹/۹۹٪	۲۷
کلراید آلومینیوم	$AlCl_3.6H_2O$	Merck	۹۹/۹۹٪	۲٤۱/٤۳
اکسید ایتریم	Y_2O_3	Dae Jung	۹۹/۹٪	۲۲٥/۸۱

در مرحله پاشش پلاسما، پودرهایی با اندازه ذرات بین ٤۰–۹۰ میکرومتر قابل استفاده هستند و در این مرحله گرانوله کردن توسط آب و پلی وینیل الکل پودرهای کلسینه شده را به اندازه ذرات دلخواه می رساند.

پوشش دهی سد حرارتی کامپوزیتی توسط فرآیند پاشش پلاسما

در تحقیق قبلی در تهیه پودر سنتزی Al_2O_3 با درصدهای مختلف YAG پوشش سد حرارتی دو لایه ای با لایه میانی Al_2O_3-20wt%YAG بیشترین مقاومت را در برابر چرخه‌-های اکسیدی از خود نشان داد[۱٥]. سه درصد متفاوت از پودر سنتزی Al_2O_3-20wt%YAG با YSZ برای تشکیل پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مخلوط شدند و پوشش سد حرارتی YSZ معمولی نیز برای مقایسه توسط فرایند پاشش پلاسما پوشش دهی شد. در ابتدا ۳۰،۱٥ و٤٥ درصد از پودر

سنتزی به کمک آسیای گلوله ای با YSZ ترکیب شدند که به ترتیب YS70,YS85 وYS55 نام گذاری شدند. برای ایجاد پوشش سد حرارتی، ابتدا زیرلایه ها با آب مقطر کاملا شسته شده تا چربی و آلودگی از زیرلایه ها کاملا پاک شود و سطح نمونه ها توسط ذرات آلومینا با میانگین اندازه ذرات ٤٠ میکرومتر تحت عملیات ذره پاشی قرار گرفتند تا زبری مورد نظر جهت چسبندگی پوشش های سدحرارتی به زیرلایه ها فراهم شود. سپس پوشش پیوندی با ضخامتی در حدود ۱۲۰ میکرومتر و پوشش سد حرارتی کامپوزیتی با ضخامتی درحدود ۱۵۰ میکرومتر بر روی زیرلایه پوشش داده شدند و برای پاشش دهی از تفنگ Sulzer-Metco Gun-F4 استفاده شد.

مقطع عرضی نمونه های پوشش سد حرارتی کامپوزیتی جهت بررسی ضخامت لایه ها و شناسایی ترکیبات پوشش شامل پودرسنتزی و YSZ با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philip XL30) مجهز به سیستم طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی قرار گرفتند.

انجام آزمایش اکسیداسیون چرخه ای برروی نمونه‌های پوشش سدحرارتی کامپوزیتی

جهت انجام آزمایش اکسیداسیون چرخه ای بر روی نمونه های پوشش سد حرارتی کامپوزیتی، نمونه‌ها داخل یک بوته آلومینایی قرار گرفتند و این بوته‌های آلومینایی داخل آجرهای آلومینایی قرار داده شدند تا فرایند قراردادن در کوره و بیرون کشیدن نمونه های پوشش سد حرارتی از کوره به طور هم زمان انجام گیرد. فرآیند اکسیداسیون چرخه ای برای پوشش های کامپوزیتی سد حرارتی شامل گرمایش نمونه‌ها در کوره به مدت ۱۰ ساعت در ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت گرمایش ۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه، بیرون کشیدن آن‌ها از کوره و سرد شدن این نمونه‌ها تا دمای اتاق در محدوده زمانی ۲۰ تا ۳۰ دقیقه است. این چرخه های حرارتی ۲۰ بار بر روی نمونه‌های پوشش سد حرارتی انجام شد تا نمونه‌ها به مدت تقریبی ۲۰۰ ساعت تحت تنشهای حرارتی ناشی از اکسیداسیون چرخه ای قرار گیرند تا بتوان افزایش وزن ناشی از چرخه های اکسیداسیون در پوشش های سد حرارتی کامپوزیتی را با هم مقایسه کرد[٤و٩]. در مرحله آخر در نمونه های پوشش سدحرارتی کامپوزیتی که تحت شرایط آزمایش اکسیداسیون چرخه ای قرار گرفته اند، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تفاوت لایه اکسید رشد یافته بر اثر حرارت از نظر ترکیب و ضخامت مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

نحوه تشـکیل پودر سـنتزی Al_2O_3/YAG به این صـورت ا ست که در ابتدا اکسید ایتریم در ا سید هیدروکلریک حل شده و کلرید ایتریم به دست می آید. سپس کلرید ایتریم و کلراید آلومینیوم بر طبق رابطه زیر هیدراته می‌شـوند. از طرفی پودر آلومینیوم جهت تولید کلرید آلومینیوم به پودر سنتزی افزوده می شود[16].

$$Y_2O_3 + 6HCl \longleftrightarrow 2YCl_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$YCl_3 + 3H_2O \longleftrightarrow Y(OH)_3 + 3HCl \quad (2)$$

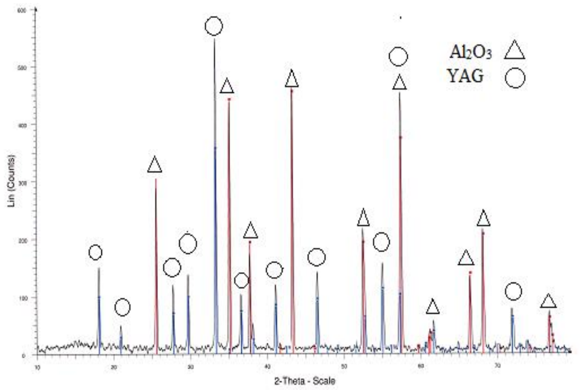
$$AlCl_3 + 3H_2O \longleftrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl \quad (3)$$

$$2Al + 6HCl \longleftrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2 \quad (4)$$

گروه‌های هیدروکسیدی تشکیل سل شفاف می دهند و سپس با آزاد کردن آب, به یکدیگر متصل شده و اتصالات اولیه ایجاد می کنند و سپس این اتصالات اولیه نیز با آزاد کردن آب به یکدیگر متصل شده, زنجیره هایی ایجاد می کنند که سبب تشکیل شبکه در ژل می‌شوند[17]. پس از خشک کردن و کلسینه کردن پودر، ابتدا در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد ژل آمورف تشکیل می شود و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب فازهای σ-Al_2O_3 و θ-Al_2O_3 تشکیل شده و سپس در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فازهای σ-Al_2O_3 و θ-Al_2O_3 با شدت پیک بیشتری تشکیل می شوند. در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد نیز فازهای $YAlO_3$ هگزاگونال و α-Al_2O_3 ایجاد می شوند. سپس در دماهای ۱۱۲۰ و ۱۱٤۰ درجه سانتیگراد نیز به ترتیب تشکیل فازهای $Y_4Al_2O_9$ و $YAlO_3$ ارترومبیک تشکیل شده و در نهایت در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد با واکنش کامل فازهای Al_2O_3 و Y_2O_3 فاز نهایی YAG تشکیل می شود. در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد هم فازهای α-Al_2O_3، YAG و

$YAlO_3$ ارترومبیک وجود دارند. در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد فقط فازهای پودر سنتزی α-Al_2O_3 و YAG با هم حضور دارند [۱۱].

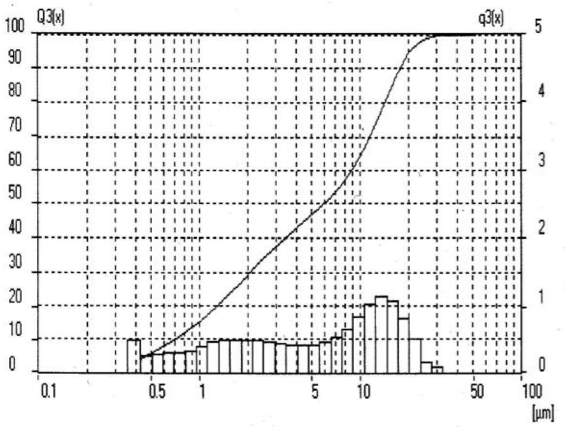
شکل(۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتزی تهیه شده به صورت Al_2O_3-20wt%YAG را نشان داده است. پس از تحلیل نمودار فازی با نرم افزار ویژه Xpert نتایج بیانگر آن است که تنها فازهای α-Al_2O_3 و $Y_3Al_5O_{12}$ فازهای اصلی تشکیل دهنده این پودرسنتزی می باشند. از طرفی ممکن است فازناخالصی با مقدار کمتر از حد تشخیص پراش اشعه ایکس وجود داشته باشد و یا فاز دیگری به صورت غیر بلوری حضور داشته باشد که نتایج حاصل از عملیات ریتویلد بر روی پیک های پراش اشعه ایکس حاصل از این پودر, نشان می دهد که مقادیر وزنی تقریبی α-Al_2O_3 و $Y_3Al_5O_{12}$ به ترتیب برابر با ۷۸٪ و ۲۲٪ است و مشخص می شود که محاسبات و فرایند تولید پودر سنتزی به روش درستی انجام یافته است.



شکل۱ الگوی پراش اشعه ایکس پودر سنتزی به صورت Al_2O_3-20wt%YAG بعد از مرحله کلسینه کردن

شکل(۲) نتایج حاصل از آزمایش آنالیز توزیع اندازه ذرات برای بررسی توزیع اندازه ذرات پودر سنتزی Al_2O_3/YAG را پس از کلسینه کردن نشان می‌دهد که با توجه به شکل، اندازه ذرات پودر سنتزی بین ۴۰۰ نانومتر تا حدود ۳۰ میکرومتر است و از طرفی ملاک اصلی در تعیین اندازه ذرات، تعیین اندازه ذرات در ۵۰ درصد محور عمودی است که بر همین اساس میانگین اندازه ذرات پودر سنتز شده در حدود ۸ میکرومتر بدست می آید و لذا فرآیند گرانوله سازی بر روی تمامی پودرها توسط آب به عنوان حلال و پلی‌وینیل الکل به عنوان چسب انجام می شود. در ادامه این پودرها توسط الک‌هایی با مش‌بندی مناسب، به اندازه مورد نظر جهت فرآیند پاشش پلاسما (۴۰–۹۰ میکرومتر) رسانده می شوند.

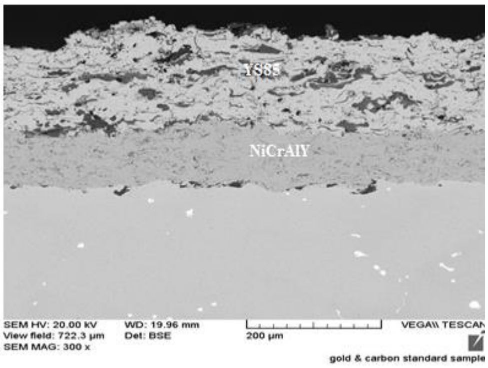
در ترکیب پودر سنتزی Al_2O_3/YAG با YSZ برای تشکیل پوشش کامپوزیتی سد حرارتی, Al_2O_3 منجر به افزایش تراکم پودرYSZمی شود. به عبارتی ذرات YSZ کروی، غیرمتراکم و با ابعاد میکرونی هستند، ولی ذرات Al_2O_3 گوشه دار و متراکم و زیرمیکرونی هستند و Al_2O_3 در افزایش تراکم پوشش کامپوزیتی سد حرارتی موثر است[12]. افزودن YAG نانومتری در پودر سنتزی Al_2O_3/YAG مانع رشد ذرات Al_2O_3 می شود و منجر به تشکیل مرز دانه آلومینای بیشتر می شود[18]. به عبارتی افزودن پودر سنتزی Al_2O_3/YAG به YSZ منجر به تشکیل آلومینای ریزدانه‌تر شده که تشکیل ساختار با تراکم بیشتری می‌دهد.



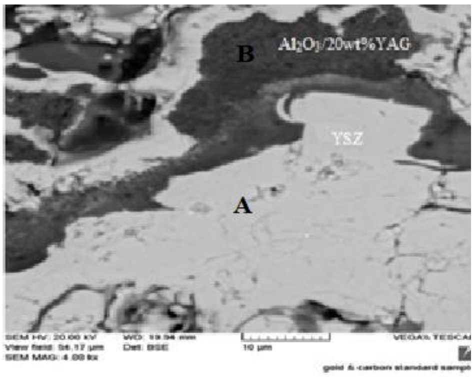
شکل ۲ نتیجه آزمایش آنالیز توزیع اندازه ذرات برای پودر Al_2O_3-20wt%YAG پس از کلسینه کردن در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد.

شکل های(۳ و٤) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مربوط به YS85 را با بزرگنمایی های ۳۰۰ و ۲۰۰۰ نشان می دهد که لایه زیرین مربوط به سوپرآلیاژ IN738-LC است و لایه میانی پوشش پیوندی NiCrAlY را نشان می دهد و از روی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و با درنظر گرفتن این موضوع که ترکیبات دارای جرم اتمی بیشتر بازتاب الکترونی بیشتری دارند, انتظار می رود که منطقه خاکستری روشن

مربوط به ترکیب YSZ و منطقه خاکستری تیره مربوط به ترکیب Al_2O_3/YAG باشد و منطقه سیاه رنگ مربوط به حفرات تشکیل شده در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی باشد. از طرفی با استفاده از نرم افزار تحلیل عکس کلمکس، ضخامت پوشش پیوندی در محدوده تقریبی ۱۰۰-۱۲۰ میکرومتر و ضخامت پوشش سد حرارتی در محدوده ۱۲۰-۱۵۰ میکرومتر قرار گرفته است که قابل قبول است.

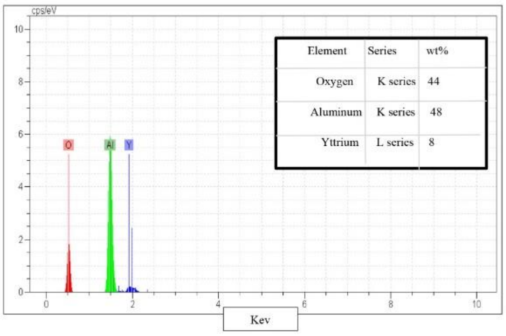


شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع پوشش کامپوزیتی YS85 بعد از فرایند پاشش پلاسما

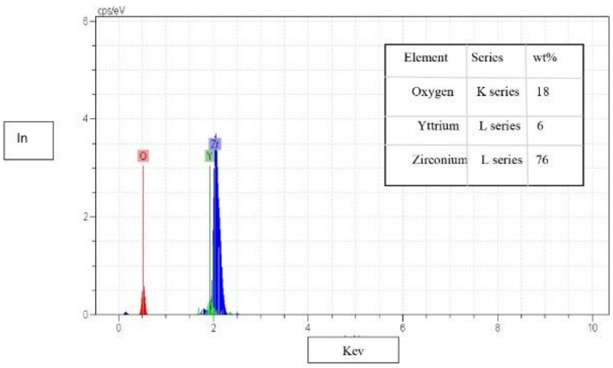


شکل ٤ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شامل منطقه خاکستری روشن(YSZ) و منطقه خاکستری تیره (Al_2O_3/20wt%YAG)

جهت بررسی اجزا تشکیل دهنده لایه سرامیکی رویه در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS85 شکل های ۵ و٦ آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مناطق مشخص شده در شکل (٤) را نشان می دهند که بر مبنای محاسبات مشخص می شود که منطقه خاکستری روشن (A) YSZ و منطقه خاکستری تیره (B) Al_2O_3/YAG است.



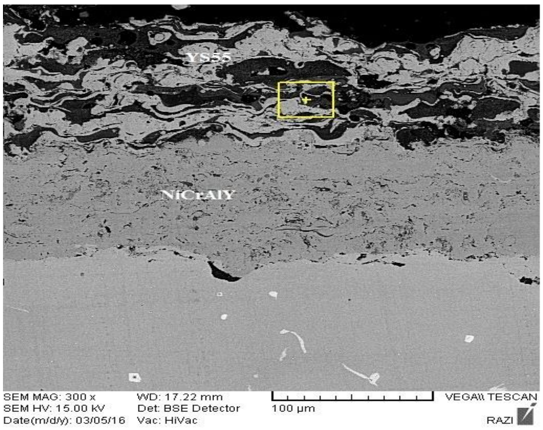
شکل ۵ آنالیز EDS از منطقه (A) مربوط به YSZ



شکل ٦ آنالیز EDS از منطقه خاکستری تیره مرب وط به Al_2O_3/20wt%YAG

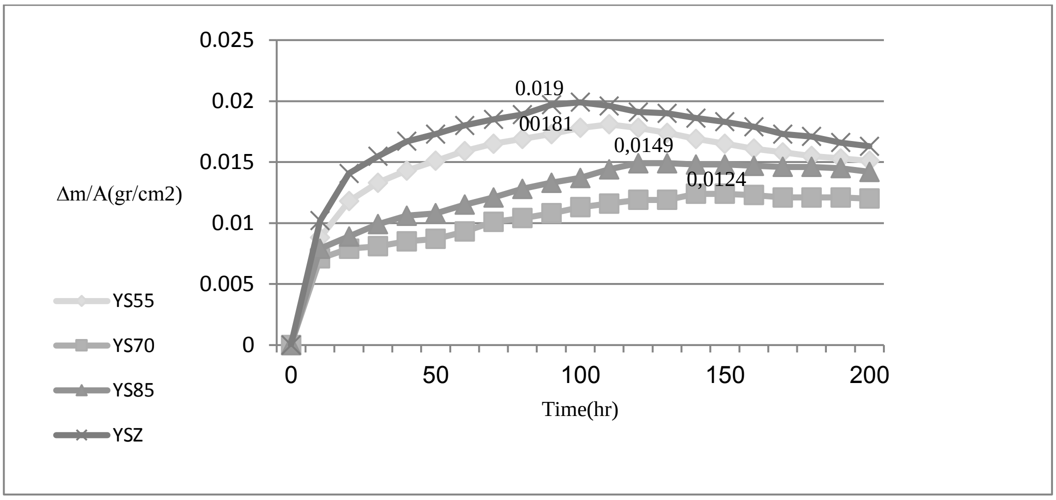
شکل(۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مربوط به YS55 را نشان می‌دهد. انتظار می رود که در پوشش سد حرارتی کامپوزیتی YS55 با افزایش بیشتر در صد وزنی ترکیب Al_2O_3/YAG تراکم بیشتر شود. در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی ذرات YSZ کروی و غیرمتراکم هستند و دارای ابعاد میکرونی هستند, ذرات Al_2O_3 گوشه دار و متراکم و دارای ابعاد زیرمیکرونی هستند و ذرات YAG نیز دارای ابعاد نانومتری هستند. افزایش اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین Al_2O_3/YAG و YSZ پس از اکسیداسیون چرخه‌ای در پوشش سد حرارتی (جدول۲) می‌تواند منجر به افزایش تنش شود و تخلخل بیشتری را در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS55 به همراه داشته باشد. به علاوه نرم افزار تحلیل عکس کلمکس درصد تخلخل بیشتری را در پوشش سد حرارتی YS55 (٪۱٤/۷) نسبت به پوشش سد حرارتی YSZ (٪۱۱/٦) نشان می‌دهد.

در شکل(۸) نمودار تغییرات وزن نمونه های مختلف پوشش های کامپوزیتی سدحرارتی همراه با پوشش سدحرارتی YSZ معمولی پس از اکسیداسیون چرخه ای در واحد سطح برحسب زمان نشان داده شده است که در این نمودار محور افقی برحسب ساعت و محور عمودی تغییرات وزن در واحد سطح برحسب گرم برسانتی متر مربع می باشد.



شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع پوشش کامپوزیتی YS55 بعد از فرایند پاشش پلاسما

هدف از این آزمایش یافتن درصد بهینه ترکیب Al_2O_3/20wt%YAG در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی است تا هم بتواند در برابر نفوذ اکسیژن مقاومت کند و هم اختلاف ضرایب انبساط حرارتی پودرهای مورد استفاده در پوشش سد حرارتی منجر به تخریب و پوسته ای شدن پوشش سد حرارتی نشود. در این نمونه های پوشش سد حرارتی کامپوزیتی در شرایط تنش‌های حرارتی پس از اکسیداسیون چرخه ای، ابتدا افزایش وزن با سرعت بیشتری پیش می‌رود که مربوط به تشکیل لایه Al_2O_3 است و سپس تشکیل لایه اکسیدی با سرعت کمتری ادامه می یابد[18].



شکل۸ نمودار تغییرات وزن نمونه های مختلف پوشش کامپوزیتی سد حرارتی بر حسب زمان تحت شرایط اکسیداسیون

با بررسی شکل(۸) می‌توان دریافت که در نمونه های با پوشش کامپوزیتی سد حرارتی مربوط به YS85 و YS70 شیب اکسیداسیون و افزایش وزن کمتری از نمونه های پوشش سدحرارتی YSZ معمولی مشاهده می شود. از طرفی در نمونه های مربوط به پوشش کامپوزیتی سدحرارتی YS55اکسیداسیون و افزایش وزن بیشتری نسبت به پوشش های کامپوزیتی YS85 و YS70 مشاهده می شود. افزایش وزن نمونه های پوشش سد حرارتی در معرض تنشهای حرارتی ناشی از اکسیداسیون چرخه‌ای، ناشی از نفوذ اکسیژن به پوشش پیوندی و تشکیل لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت است و افزایش ضخامت لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت تشکیل شده، باعث ایجاد تنشهای عدم انطباقی در فصل مشترک پوشش پیوندی با لایه سرامیکی رویه می شود[18].

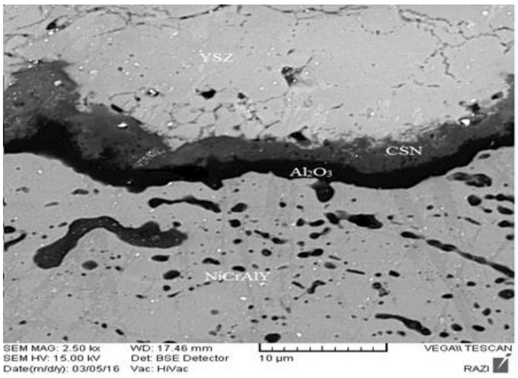
در ابتدا در پوشش‌های کامپوزیتی YS85 و YS70 افزودن Al_2O_3/YAG به YSZ لایه سرامیکی متراکمی را ایجاد می کند که باعث می شود ترکهای سطحی YSZ به طور جزئی توسط Al_2O_3/YAG پر شوند که در چرخه های اکسیدی، نفوذ اکسیژن به پوشش ترکیبی را کاهش می دهد[1]. پس افزایش وزن ناشی از چرخه های اکسیدی کاهش یافته و منجر به کاهش ضخامت لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت می شود. از طرفی در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS55 با افزایش بیشتر درصد Al_2O_3/YAG پوشش کامپوزیتی سد حرارتی تراکم بیشتری پیدا می کند، ولی اختلاف ضریب انبساط حرارتی لایه سرامیکی رویه با پوشش ترکیبی زیاد شده جدول(۲) که منجر به افزایش بیشتر تنشهای حرارتی شده و با افزایش تنشهای حرارتی، احتمال حضور تخلخل بیشتر شده که شیب تغییرات وزنی ناشی از چرخه های اکسیدی را نسبت به شیب تغییرات وزنی در پوشش های کامپوزیتی YS85 و YS70 پس از چرخه های اکسیدی بیشتر کرده و منجر به افزایش ضخامت لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت می‌شود.

در شکل (۹) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در نمونه پوشش سد حرارتی YSZ معمولی نشان داده شده است که در برگیرنده لایه اصلی Al_2O_3 و لایه شامل اکسید عناصر نیکل و کروم است که لایه پیوسته اکسیدی Al_2O_3 تیره رنگ است و لایه بعدی، لایه روشن تر اکسیدی است.

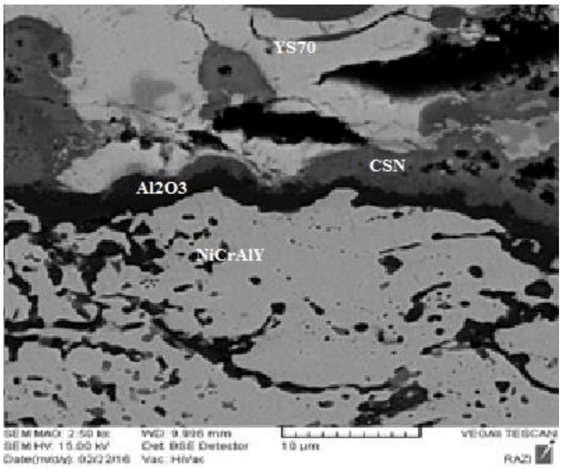
جدول۲ مقایسه ضریب انبساط حرارتی اجزای پوشش[18]

اجزای مختلف پوشش سد حرارتی	ضریب انبساط حرارتی در محدوده دمایی ۱۲۷۳–۲۹۳ درجه کلوین
IN738-LC	۱۶×۱۰^{-۶}
NiCrAlY	$۱۵/۴ \times ۱۰^{-۶}$
Al_2O_3	$۷/۵ \times ۱۰^{-۶}$
YAG	۷×۱۰^{-۶}
YSZ	$۱۰/۷ \times ۱۰^{-۶}$

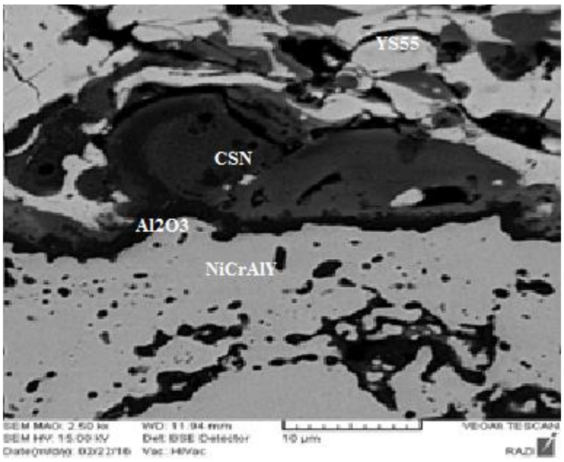
در شکل(۱۰ و ۱۱) در پوشش های کامپوزیتی سد حرارتی, با تحلیل لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت با استفاده از نرم افزار تحلیل تصویر کلمکس مشخص می شود که ضخامت این لایه در پوشش کامپوزیتی YS70 پس از اکسیداسیون چرخه ای, به مقدار تقریبی ۳/۲ میکرومتر می رسد که کمتر از ضخامت لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش سد حرارتی YSZ (۴/۸ میکرومتر) است و درصد کاهش ضخامت لایه اکسیدی برابر مقدار تقریبی ٪۵۰ است. ضخامت لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش کامپوزیتی YS55 نیز برابر مقدار تقریبی ۴/۴ میکرومتر به دست می آید که تقریبا مشابه با ضخامت لایه اکسیدی در پوشش YSZ است و اعداد به دست آمده تایید کننده تغییرات افزایش وزن ناشی از اکسیداسیون چرخه ای در پوشش های کامپوزیتی سد حرارتی است. از طرفی لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش سد حرارتی YSZ شامل لایه های Al_2O_3 و CSN است که با ضخامت یکنواخت بر روی هم قرارگرفته اند, در حالی که لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش سد حرارتی کامپوزیتی YS70 شامل لایه اصلی Al_2O_3 است که نشان دهنده نفوذ کمتر اکسیژن به پوشش پیوندی است و لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش YS55 شامل لایه Al_2O_3 به همراه لایه CSN با ضخامت بیشتر است که نفوذ بیشتر اکسیژن به پوشش پیوندی را نشان می دهد.



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش YSZمعمولی



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش سد حرارتی YS70



شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش سد حرارتی YS55

نتیجه گیری

۱. بررسی نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS85 و YS70 با پوشش دهی به روش پاشش پلاسما پس از اکسیداسیون چرخه ای نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی Al_2O_3/YAG شیب نمودار از ۰,۰۱۹ به ۰,۰۱۲٤ کاهش یافته و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط نرم افزار تحلیل عکس کلمکس کاهش ضخامت لایه اکسیدی در پوشش YS70 (۳/۲ میکرومتر) را نسبت به ضخامت این لایه در پوشش سد حرارتی YSZ (٤/۸ میکرومتر) نشان می دهد. لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش سد حرارتی کامپوزیتی YS70 شامل لایه اصلی Al_2O_3 است, در حالی که لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش سد حرارتی YSZ شامل لایه های Al_2O_3 و CSN است که با ضخامت یکنواخت بر روی هم قرارگرفته اند.

۲. بررسی نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان در پوشش کامپوزیتی سد حرارتی YS55 با پوشش دهی به روش پاشش پلاسما پس از اکسیداسیون چرخه ای نشان می دهد که با افزایش بیشتر در صد وزنی Al_2O_3/YAG شیب این نمودار نسبت به شیب نمونه های پوشش کامپوزیتی YS85 و YS70 افزایش یافته (۰,۰۱۸۱) و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط نرم افزار تحلیل عکس کلمکس نشان می دهد که ضخامت لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش کامپوزیتی YS55 (٤/٤ میکرومتر) تقریبا برابر ضخامت این لایه در پوشش YSZ است و لایه اکسید رشد کرده براثر حرارت در پوشش YS55 شامل لایه Al_2O_3 و CSN با ضخامت بیشتر است که برروی Al_2O_3 تشکیل شده است.

مراجع

1. Zhu C., Javed A., Li P., Yang F., Liang G.Y., Xiao P., "A study of the Microstructure and Oxidation Behavior of Alumina/Yttria-Stabilized Zirconia (Al_2O_3-YSZ) Thermal Barrier Coating" , *Journal of Surface and Coating Technology* ,Vol. 212, pp.214-222, (2012) .
2. Schlichting K.W., Padture N.P., Jordan E.H., Gell M., "Failure Modes in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating", *Material Science and Engineering*, Vol. 342, No.1-2, pp.120-130, (2003).
3. Chen X., Zhao Y., Gu L., Zou B., Wang Y., Cao, X., "Hot Corrosion Behavior of Plasma Sprayed YSZ/$LaMgAl_{11}O_{19}$ Composite Coatings in Molten Sulfate –Vanadate Salt", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 2335-2343, (2011).
4. Ren C., He Y.D., Wang D.R., "Cyclic Oxidation Behavior and Thermal Barrier Effect of YSZ-(Al_2O_3/YAG) Double Layer TBC Prepared by the Composite Sol-gel Method", *Surface and Coating Technology*, Vol. 206, pp.1461-1468, (2011).
5. Karaoglanli A., "Study of the Microstructure and Oxidation Behavior of YSZ and YSZ/AL_2O_3 TBCS with HVOF Bond Coating", *Original Scientific Article*, Vol. 26, pp.46-61, (2012) .
6. Lau H.," Influence of Yttria on the Cyclic Life Time of YSZ TBC Deposited on EB-PVD NiCoCrAlY Bond Coats and its Contribution to a Modified TBC Adhesion Mechanism", *Surface and Coating Technology Journal*, Vol. 235, pp.121-1266, (2013) .
7. Su Y.j., Trice R.W., Faber K.T., "Thermal Conductivity，Phase Stability and Oxidation Resistance of YAG/YSZ Thermal Barrier Coating", *Oxidation of Metals*, Vol. 61, No. 3, pp.253-271, (2004).
8. Sniezewski J., "Sol-gel Thermal Barrier Coatings: Optimization of the Manufacturing Route and Durability under Cyclic Oxidation", *Surface and Coating Technology*, Vol. 205, No. 5, pp.1256-1261, (2010).
9. Ren C., Yedong He., Wang D., "High Temperature Cyclic Oxidation of Al_2O_3-YAG Composite Coating Prepared by EPD and Microwave Sintering", *Journal Of Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 15, pp. 5739-5745, (2012) .
10. Ren C., He Y.D., Wang D.R., "Preparation and Characteristics of Three Layer YSZ-(YSZ/Al_2O_3)-YSZ TBCs", *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 257, No15, pp. 6837-6842, (2011).
11. Keyvani A., Saremi M., Heydarzadeh Sohi M., "Oxidation resistance of YSZ-Alumina Composition Compared to Normal YSZ TBC Coating", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 8370-8377, (2011).
12. Lach R., Haberko K., Bucko M.M., Szumera M., Grabowski G., "Ceramic Matrix Composites in the Alu mina/5-30 vol% YAG System", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 31, No. 10, pp.1889-1895, (2011).
13. Yao J., He Y., Wang D., Lin J., "High Temperature Oxidation Resistance of (Al_2O_3-Y_2O_3)/Y_2O_3- Stabilized ZrO_2) laminated Coating on 8Nb-TiAl Alloy Prepared by a Novel Spray Pyrolysis", *Corrosion Science*, Vol. 80, pp.19-27, (2014).
14. Hassanzadeh S.A., Taheri E., Sarpoolaky H., "Synthesis of an Alumina–YAG Nano Powder via Sol–Gel

Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 456, pp. 282-285, (2008).

۱۵. صائمی ح." بررسی تاثیر لایه میانی Al_2O_3/YAG بر مقاومت اکسیداسیون پوشش های سد حرارتی YSZ" , پایان نامه کارشناسی ارشد, دانشکده مهندسی مواد, دانشگاه علم و صنعت ایران, (۱۳۹٤).

۱٦. حسن زاده تبریزی ع." سنتز و بررسی ریز ساختار نانو کامپوزیت Al_2O_3/YAG ", پایان نامه کارشناسی ارشد, دانشکده مهندسی مواد , دانشگاه تربیت مدرس, (۱۳۸٦).

17. Pin L., Vidal V., Blas F., Ansart F., "Optimized Sol-Gel Thermal Barrier Coating for Long Term Cyclic Oxidation Life", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 33, No. 4, pp. 961-974, (2014).

18. Lach R., Haberko K., Bucko M., "Synthesis of Alumina/YAG 20% Volume Composite by Co-Precipitation", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 5, pp.187-191, (2011).